ЛЕКЦИЯ 13

ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

1. Общая характеристика элементов и нахождение в природе. Применение
2. Свойства и получение элементов подгруппы бора
3. Соединения бора и алюминия, свойства
4. Галлий, индий, таллий.

Общая характеристика элементов и нахождение в природе. Применение

B, Al, Ga, In, Tl.

Конфигурация валентных подуровней: s^2p^1

B – неметалл; остальные металлы.

Потенциалы ионизации и электроотрицательности изменяются немонотонно. Это объясняется строением электронных оболочек атомов (у Ga, In – d-подуровни, Tl – d и f-подуровни).

Наибольшая электроотрицательность у бора, наименьшая – у аллюминия. В соединениях для всех элементов, кроме таллия, характерна степень окисления +3, таллий в большинстве соединений проявляет степень окисления +1.

Бор образует преимущественно ковалентные связи. Степень ионности его наиболее полярной связи B-F равна ~ 60%. Алюминий образует связи с самой высокой ионностью, т.к. его электроотрицательность наименьшая в подгруппе. Степень ионности связи Al-F равна ~ 80%, а связи Al-O ~ 60%.

Реакционная способность увеличивается сверху вниз. Основные свойства гидроксидов также увеличиваются сверху вниз, они выражены в меньшей степени, чем у гидроксидов П группыю

Нахождение в природе

B (бор), основными минералами являются: бура - $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ кернит - $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ сассолин - H_3BO_3.

Al (алюминий), третий элемент по распространению, встречается в основном в форме различных алюмосиликатов: полевые шпаты: альбит- $Na[AlSi_3O_8]$, анортит- $Ca[Al_2Si_2O_8]$; слюды- группа минералов-алюмосилика-

тов, обладающих слоистой структурой: глины, продукты выветривания силикатных пород минералов; каолин - чистая глина; мергель и суглинки - загрязненные глины; боксит -$Al_2O_3 \cdot nH_2O$, криолит -Na_3AlF_3; корунд (глинозем)-Al_2O_3, наждак - загрязненный корунд; окрашенный примесями корунд (драгоценные камни) – красный рубин (0,3% Cr_2O_3), синий сапфир (0,2% и Ti_2O_3 следы Fe_2O_3).

Минералы галлия и индия очень редки. Галлий собственных минералов не образует. Ga, In, Tl относятся к числу рассеянных элементов.

Применение. В виде ферробора (Fe с 10-20% бора) используется для получения специальных сплавов. Бором насыщают поверхность стальных изделий с целью повышения их механической прочности и коррозионной стойкости.

Свойства элементов подгруппы бора и получение

Физические свойства. Бор - полиморфное вещество: аморфный бор – коричневый порошок. Кристаллический бор – это серо-черные, блестящие кристаллы, тугоплавкий ($t_{пл}$=2300 ^{0}C), обладает полупроводниковыми свойствами d=2,33 г/см^3. Химически менее активен, чем аморфный бор.

Алюминий - лёгкий металл серебристо-белого цвета, глянец на его поверхности исчезает под действием воздуха, т.к. образуется матовая оксидная пленка. Он легко поддается формовке, литью, механической обработке. Обладает высокой тепло- и электропроводностью. Температура плавления 660 ^{o}C, температура кипения 1450 ^{o}C, плотность алюминия 2,7 г/см^3.

Химические свойства.

1. При обычных условиях, элементарный **бор** (в особенности кристаллический), химически инертен и взаимодействует только со фтором: $B + 2F_{2=} BF_4$

При высоких температурах (400-700 °C), бор реагирует и с другими галогенами, образуя галогениды бора: $2B+3Г_2=2BГ_3$, где Г = F_2, Br_2, Cl_2, I_2

2. При высоких температурах бор взаимодействует с O_2, S, N_2, с образованием бинарных соединений, где проявляет степень окисления +3, как и в галогенидах.

$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$

$2B + N_2 = 2BN$

2. При температурах выше 1000°C бор взаимодействует с кремнием с образованием боридов кремния, а при температурах выше 2000°C он реагирует с углеродом с образованием *карбидов* бора: $4B + 3C = B_4C_3$

С водородом бор не взаимодействует, поэтому получение гидридов бора прямым синтезом из элементов невозможно.

3. При высоких температурах бор реагирует с большинством активных металлов и образует *бориды:* $3Mg + 2B = Mg_3B_2$

В зависимости от условий синтеза и соотношения исходных компонентов, состав боридов может быть различным: Me_4B, Me_3B, Me_2B, MeB, Me_3B_4, MeB_2 и т.д. Они обладают жаропрочностью и твёрдостью.

4. При сильном нагревании реагирует с устойчивыми оксидами:

$3SiO_2 + 4B = 3Si + 2B_2O_3$

5. Взаимодействует с горячими концентрированными HNO_3 и H_2SO_4, а также царской водкой:

$B + HNO_3конц. \rightarrow H_3BO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$

$B + H_2SO_4конц. \rightarrow H_3BO_3 + SO_2\uparrow + H_2O$

С кислотами неокислителями бор не реагирует.

6. Бор взаимодействует со щелочами, только в присутствии сильных окислителей:

$B + NaOH + H_2O_2 \rightarrow NaBO_2 + H_2O$

Однако аморфный бор может реагировать со щелочами при кипячении:

$B_{аморфн.} + NaOH \rightarrow NaBO_2 + H_2\uparrow$

7. С водой не реагирует.

8. *Алюминий* химически активен, однако покрыт защитной оксидной пленкой, сильный восстановитель. Поэтому он реагирует со многими неметаллами.

а) Алюминий реагирует с галогенами, образуя галогениды: $2Al + 3I_2 \rightarrow 2AlI_3$

б) Алюминий реагирует с серой, образуя сульфиды: $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$

в) Алюминий реагируют с фосфором, образуя фосфиды: $Al + P \rightarrow AlP$

г) С азотом алюминий реагирует при нагревании до 1000 ^oC с образованием нитрида: $2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$

д) Алюминий реагирует с углеродом, образуя карбиды алюминия: $4Al+3C \rightarrow Al_4C_3$

е) Алюминий взаимодействует с кислородом, образуя оксиды: $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$

ж) С водородом непосредственно не взаимодействует.

9. Алюминий взаимодействует со сложными веществами:

а) с водой, при обычных условиях, (да и при нагревании) не взаимодействует, из-за образования оксидной пленки. Если алюминий очистить от оксидной пленки (например, амальгамировать), то он будет взаимодействовать с водой очень активно, с образованием гидроксида алюминия и водорода: $2Al^0 + 6H_2^+O \rightarrow 2Al^{+3}(OH)_3 + 3H_2^0$

Амальгаму алюминия можно получить, выдержав кусочки алюминия в растворе хлорида ртути (II): $3HgCl_2 + 2Al \rightarrow 2AlCl_3 + 3Hg$

б) Алюминий взаимодействует с минеральными кислотами (с соляной, фосфорной и разбавленной серной кислотой). При этом образуются соль и водород:

$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$

в) При обычных условиях алюминий не реагирует с концентрированной серной кислотой из-за пассивации - образования плотной оксидной пленки. При нагревании реакция идет, образуются оксид серы (IV), сульфат алюминия и вода:

$2Al + 6H_2SO_4(конц.) \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$

г) Алюминий не реагирует с концентрированной азотной кислотой, также из-за пассивации.

С разбавленной азотной кислотой алюминий реагирует с образованием молекулярного азота: $10Al + 36HNO3\ (разб) \rightarrow 3N_2 + 10Al(NO_3)_3 + 18H_2O$

При взаимодействии алюминия в виде порошка с очень разбавленной азотной кислотой может образоваться нитрат аммония:

$8Al + 30HNO_3(оч.разб.) \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$

д) Алюминий -амфотерный металл, поэтому он взаимодействует с щелочами. При взаимодействии алюминия с раствором щелочи образуется тетрагидроксоалюминат и водород: $2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$

Алюминий реагирует с расплавом щелочи с образованием алюмината и водорода:

$2Al + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AlO_3 + 3H_2\uparrow$

е) Алюминий восстанавливает менее активные металлы из оксидов. Процесс восстановления металлов из оксидов называется *алюмотермия.*

Например, алюминий вытесняет медь из оксида меди (II). Реакция очень экзотермическая: $2Al + 3CuO \rightarrow 3Cu + Al_2O_3$

Также, восстанавление железа из железной окалины, оксида железа (II, III):

$8Al + 3Fe_3O_4 \rightarrow 4Al_2O_3 + 9Fe$

Восстановительные свойства алюминия проявляются и при взаимодействии его с сильными окислителями: пероксидом натрия, нитратами и нитритами в щелочной среде, перманганатами, соединениями хрома (VI):

$2Al + 3Na_2O_2 \rightarrow 2NaAlO_2 + 2Na_2O$

$8Al + 3KNO_3 + 5KOH + 18H_2O \rightarrow 8K[Al(OH)4] + 3NH_3$

$10Al + 6KMnO_4 + 24H_2SO_4 \rightarrow 5Al_2(SO_4)_3 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 24H_2O$

$2Al + NaNO_2 + NaOH + 5H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + NH_3$

$Al + 3KMnO_4 + 4KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + K[Al(OH)_4]$

$4Al+K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2Cr + 2KAlO_2 + Al_2O_3$

Получение.

1) Металлотермия- бор получают из оксида бора восстановлением его металлами (Na или Mg): $B_2O_3+3Mg=2B+3MgO$

Получается аморфный бор, бурого цвета, загрязненный примесями.

2) Кристаллический бор, высокой частоты, получают при температуре 800°С восстановлением галогенидов бора водородом: $2BBr_3 + 3H_2 = 6HBr + 2B$

3) Термическое разложение диборана (водородное соединение): $B_2H_2=2B+3H_2$

4) Алюминий образует прочную химическую связь с кислородом. Поэтому традиционные способы получения алюминия восстановлением из оксида протекают требуют больших затрат энергии. Для понижения температуры плавления оксид алюминия растворяют в расплавленном криолите (при температуре 960-970 ^oC) Na_3AlF_6, а затем подвергают электролизу с углеродными электродами. При растворении в расплаве криолита оксид алюминия распадается на ионы:

$Al_2O_3 \rightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$

На катоде происходит восстановление ионов алюминия:

Катод: $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al^0$

На аноде происходит окисление алюминат-ионов:

Анод: $4AlO_3^{3--} 12e \rightarrow 2Al_2O_3 + 3O_2$

Суммарное уравнение электролиза расплава оксида алюминия:

$2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2$

5) Лабораторный способ получения алюминия заключается в восстановлении алюминия из безводного хлорида алюминия металлическим калием:

$AlCl_3 + 3K \rightarrow Al + 3KCl$

Соединения бора и алюминия, свойства

Оксид бора B_2O_3 (ангидрид борной кислоты), как и оксид кремния, существует в виде полимера. Это бесцветное, довольно тугоплавкое стекловидное или кристаллическое вещество горьковатого вкуса, диэлектрик.

Стеклообразный оксид бора имеет слоистую структуру (sp^2-гибридизация орбиталей атомов бора), в слоях атомы бора расположены внутри равносторонних треугольников BO_3. Эта модификация плавится в интервале температур 325–450°С и обладает высокой твердостью.

Она получается при нагревании бора на воздухе при 700°С или обезвоживанием ортоборной кислоты:

$4B + 3O_2 \xrightarrow{t} 2B_2O_3$

$2H_3BO_3 \xrightarrow{t} B_2O_3 + 3H_2O$

Кристаллический B_2O_3 существует в двух модификациях - с гексагональной и моноклинной кристаллической решеткой, его получают осторожным отщеплением воды от метаборной кислоты HBO_2.

Борный ангидрид гигроскопичен, бурно растворяется в воде, образуя вначале различные метаборные кислоты общей формулы $(HBO_2)n$. Дальнейшее присоединение воды приводит к образованию ортоборной кислоты H_3BO_3.

В расплавленном состоянии B_2O_3 хорошо растворяет оксиды многих элементов, образуя соли:

$B_2O_3 + CaO \xrightarrow{t} Ca(BO_2)_2$

B_2O_3 является кислотным оксидом:

$B_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{t} 2NaBO_2 + H_2O$

B_2O_3 проявляет очень слабые признаки амфотерности:

$2B_2O_3 + 2P_2O_5 \xrightarrow{t} 4BPO_4$

$B_2O_3 + 6HF \xrightarrow{t} 2BF_3 + 3H_2O$

Много общего имеет химия кислородных соединений бора и кремния: кислотная природа оксидов, способность образовывать многочисленные полимерные структуры, стеклообразование оксидов.

B_2O_3 является ангидридом ряда борных кислот, самой устойчивой из которых является ортоборная кислота.



Ортоборная кислота. H_3BO_3 (борная кислота) - слабая кислота. Бесцветное кристаллическое вещество в виде чешуек без запаха, имеет слоистую решетку (sp^2-гибридизация орбиталей атома бора), в которой молекулы H_3BO_3 соединены водородными связями в плоские слои, слои соединены между собой межмолекулярными связями.

Метаборная кислота $(HBO_2)_n$ является полимерным соединением, представляет собой бесцветные кристаллы, которые в растворе легко гидратируются с образованием ортоборной кислоты.

При нагревании ортоборная кислота теряет воду и сначала переходит в метаборную кислоту, затем в тетраборную $H_2B_4O_7$. При дальнейшем нагревании обезвоживается до борного ангидрида:

$H_3BO_3 \rightleftarrows HBO_2 + H_2O$

$4HBO_2 \rightleftarrows H_2B_4O_7 + H_2O$

$H_2B_4O_7 \rightleftarrows 2B_2O_3 + H_2O$

В водном растворе все кислоты бора превращаются в H_3BO_3:

$HBO_2 + H_2O = H_3BO_3$

$H_2B_4O_7 + 5H_2O = 4H_3BO_3$

В отличие от обычных кислот, ортоборная кислота в водном растворе не отщепляет H^+, а вызывает смещение равновесия диссоциации воды, присоединяя за счет донорно-акцепторного взаимодействия OH^-, выступает в роли *одноосновной* кислоты:

$B(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows B(OH)_4^- + H^+$; $K_{дис} = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$.

Ортоборная кислота наиболее устойчива, однако соли ее не существуют. Стабильными являются соли мета- и тетраборной кислот. Так, при действии на раствор ортоборной кислоты гидроксидом натрия образуется не орт-

оборат, а тетраборат натрия (при недостатке NaOH) или метаборат (в избытке NaOH):

$2NaOH_{(нед)} + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$

$NaOH_{(изб)} + H_3BO_3 = NaBO_2 + 2H_2O$

Мета- и тетрабораты гидролизуются (реакции, обратные приведенным), но в небольшой степени. Кислотный гидролиз тетрабората натрия приводит к образованию ортоборной кислоты: $Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3$

Тетраборат натрия в избытке щелочи превращается в метаборат натрия:

$Na_2B_4O_7 + 2NaOH_{(изб)} = 4NaBO_2 + H_2O$

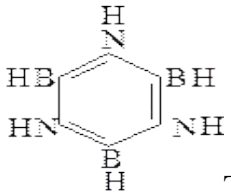
При нагревании борная кислота растворяет оксиды металлов, образуя соли. Со спиртами в присутствии концентрированной серной кислоты образует эфиры:

$H_3BO_3 + 3CH_3OH = 3H_2O + B(OCH_3)_3$

Образование борнометилового эфира $B(OCH_3)_3$ является качественной реакцией на H_3BO_3 и соли борных кислот, при поджигании борнометиловый эфир горит красивым ярко-зеленым пламенем.

Химия бороводородов и их производных по своему характеру и богатству синтетических возможностей приближается к органической химии. Нагревание $H_3N \cdot BH_3$ в запаянной трубке до 270°С ведет к образованию триборинтриимина (боразола или боразина) - $B_3N_3H_6$.

Боразол представляет собой бесцветное жидкое вещество ($t_{пл}$= -56°С, $t_{кип}$ = +55°С). Молекула $B_3N_3H_6$ изоэлектронна молекуле бензола, имеет форму шестиугольника из поочередно расположенных радикалов BH и NH. Три атома азота поставляют свои неподеленные электронные пары на свободные орбитали атомов бора:



Так как триборинтриимин по строению и некоторым физическим свойствам похож на бензол, его иногда называют «неорганическим бензолом». Однако в отличие от бензола молекула $B_3N_3H_6$ не имеет плоскую структуру, имеет дипольный момент, обусловленный отклонением связей N-H от плоскости шестиугольника. Боразол окисляется на воздухе, растворим в воде, с которой постепенно реагирует с образованием $B(OH)_3$, NH_3 и H_2, и менее термически устойчив, чем бензол.

Бороводороды. Бораны являются необычным классом соединений бора. Простейший из них - диборан B_2H_6- является исходным веществом для синтеза всех остальных боранов. Его получают восстановлением соединений бора гидридом натрия при нагревании (175°C): $2BF_3+6NaH \rightarrow B_2H_6\uparrow+6NaF$

В молекуле нет непосредственной химической связи между атомами бора, а возникают две трехцентровые связи.

В сложных бороводородах (B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10}) имеются как трехцентровые связи, так и связи непосредственно между атомами бора.

Бораны ядовиты, обладают неприятным запахом, хорошо растворяются в органических растворителях. Диборан B_2H_6- газ, пентаборан B_5H_9- жидкость, декаборан $B_{10}H_{14}$ - твердое вещество.

Химические свойства

1. Бороводороды гидролизуются с выделением водорода:

$B_2H_6+6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3+6H_2\uparrow$

2. Образуют устойчивые комплексные соединения с гидридами щелочных металлов: $2NaH+B_2H_6 \rightarrow 2Na[BH_4]$

Полученные тетрагидроборaты применяются в органической химии в качестве восстановителей.

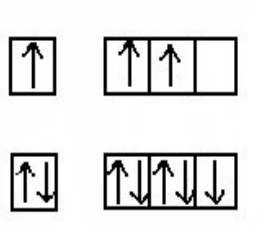
Галогениды бора

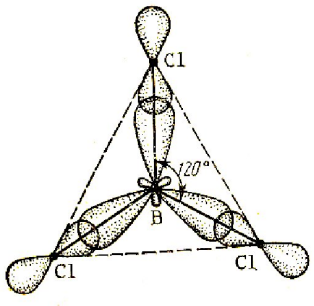
BF_3 BCl_3 BBr_3 BI_3

газ газ жидкость твердый

BCl_3 образуется посредством взаимодействия трех электронов атома бора в возбужденном состоянии. Образуется три связи по спин - валентному (обменному) механизму.

B*3Cl. Тип гибридизации бора – sp^2





Так как в галогениде $BGal_3$ имеется свободная орбиталь за счет атома бора, то в этом случае молекула $BGal_3$ может быть акцептором электронной пары и участвовать в образовании связи по донорно-акцепторному механизму.

$BF_3 + :F^- \rightarrow [F_3BF]^- \rightarrow [BF_4^-]$ атом бора (sp^3 гибридизация).

Ион имеет тетраэдрическую структуру

$BF_3+NH_3 \rightarrow BF_3 \cdot NH_3$ (валентность бора = 4)

Галогениды бора имеют кислотный характер и гидролизуются:

$BCl_3+H_2O \rightarrow H_3BO_3+HCl$; $BF_4+HF \rightarrow H[BF_4]$ (сильная кислота)

Кислотные галогениды реагируют с основными галогенидами: $BF_3+NaF=Na[BF_4]$

С водородом бор непосредственно не реагирует. Гидриды бора получают не прямым взаимодействием с водородом, а косвенным путем. Действием соляной кислоты на борид магния: $Mg_3B_2+ 6HCl=B_2H_6+3MgCl_2$

Оксид алюминия. Al_2O_3 существует в нескольких кристаллических модификациях.

Al_2O_3 – амф. свойства, при сплавлении с оксидами, гидроксидами и карбонатами щелочных и щелочно-земельных металлов образует алюминаты:

$Al_2O_3+2KOH=2KAlO_2+H_2O$.

Алюминаты рассматриваются как соли мета-алюминневой кислоты $HAlO_2$, но ионы состава AlO_2 - реально не существуют ни в твердых алюминатах, ни в растворах. При растворении в воде алюминаты гидролизуются с образованием $Al(OH)_3$.

Т.к. Al_2O_3 в воде не растворяется, то $Al(OH)_3$получают косвенным путем. $Al(OH)_3$- амфотерен, представляет собой осадок белого цвета, хорошо растворяется в кислотах и щелочах:

$Al(OH)_3+NaOH=Na[Al(OH)_4]$.

При осторожном поджигании полученного раствора снова выпадает осадок гидроксида, который исчезает при введении избытка кислоты.

Малый радиус и большой положительный заряд катиона Al^{3+} служат причиной того, что он является активным комплексообразователем.

Кроме гидроксокомплексов Al образует и другие:

$AlCl_3+4LiH=Li[AlH_4]+3LiCl$ тетрагидридоалюминат (Ш) лития (аланат)

$AlF_3+3NaF=Na_3[AlF_6]$

$AlCl_3+NaCl=Na[AlCl_4]$ – подобные комплексы неустойчивы в водных растворах, значения констант их устойчивости невелики.

Al дает много солей – кристаллогидратов и двойных солей типа $KAl(SO_4) \cdot 12H_2O$ – алюмокалиевые квасцы, применяемые для выделения кож, в бумажной и текст. промышленности, для очистки воды.

Способы получения. Оксид алюминия можно получить различными методами:

1.Горением алюминия на воздухе: $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$

2.Разложением гидроксида алюминия при нагревании: $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$

3.Оксид алюминия можно получить разложением нитрата алюминия:

$4Al(NO_3)_3 \rightarrow 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$

Химические свойства. Оксид алюминия - типичный амфотерный оксид. Взаимодействует с кислотными и основными оксидами, кислотами, щелочами.

1. При взаимодействии оксида алюминия с основными оксидами образуются соли-алюминаты. Оксид алюминия взаимодействует с оксидом натрия:

$Na_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2NaAlO_2$

2. Оксид алюминия взаимодействует с растворимыми основаниями (щелочами). При этом в расплаве образуются соли-алюминаты, а в растворе - комплексные соли. При этом оксид алюминия проявляет кислотные свойства.

Оксид алюминия взаимодействует с гидроксидом натрия в расплаве с образованием алюмината натрия и воды: $2NaOH + Al_2O_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$

Оксид алюминия растворяется в избытке щелочи с образованием тетрагидроксоалюмината: $Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]$

3. Оксид алюминия не взаимодействует с водой.

4. Оксид алюминия взаимодействует с кислотными оксидами (сильных кислот). При этом образуются соли алюминия. При этом оксид алюминия проявляет основные свойства. Оксид алюминия взаимодействует с оксидом серы (VI), образуя сульфат алюминия: $Al_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$

5. Оксид алюминия взаимодействует с растворимыми кислотами с образованием средних и кислых солей, например, с серной кислотой: $Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

6. Оксид алюминия проявляет слабые окислительные свойства.

Оксид алюминия реагирует с гидридом кальция, образуя алюминий, водорода и оксид кальция: $Al_2O_3 + 3CaH_2 \rightarrow 3CaO + 2Al + 3H_2$

Электрический ток восстанавливает алюминий из оксида (производство алюминия): $2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2$

7. Оксид алюминия - твердый, нелетучий. А следовательно, он вытесняет более летучие оксиды (как правило, углекислый газ) из солей при сплавлении, например из карбоната натрия: $Al_2O_3+Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2+CO_2$

Гидроксид алюминия. Способы получения

1. Гидроксид алюминия можно получить действием раствора аммиака на соли алюминия.

Например, хлорид алюминия реагирует с водным раствором аммиака с образованием гидроксида алюминия и хлорида аммония:

$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3NH4Cl$

2. Пропусканием углекислого газа, сернистого газа или сероводорода через раствор тетрагидроксоалюмината натрия: $Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3 + NaHCO_3$

3. Гидроксид алюминия можно получить действием недостатка щелочи на избыток соли алюминия.

Например, хлорид алюминия реагирует с недостатком гидроксида калия с образованием гидроксида алюминия и хлорида калия:

$AlCl_3 + 3KOH(недост.) = Al(OH)_3\downarrow + 3KCl$

4. Также гидроксид алюминия образуется при взаимодействии растворимых солей алюминия с растворимыми карбонатами, сульфитами и сульфидами. Сульфиды, карбонаты и сульфиты алюминия необратимо гидролизуются в водном растворе.

Например: бромид алюминия реагирует с карбонатом натрия. При этом выпадает осадок гидроксида алюминия, выделяется углекислый газ и образуется бромид натрия:

$2AlBr_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaBr$

Хлорид алюминия реагирует с сульфидом натрия с образованием гидроксида алюминия, сероводорода и хлорида натрия:

$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$

Химические свойства.

1. Гидроксид алюминия реагирует с растворимыми кислотами. При этом образуются средние или кислые соли, в зависимости от соотношения реагентов и типа соли.

Например, гидроксид алюминия взаимодействует с азотной кислотой с образованием *нитрата алюминия:*

$Al(OH)_3 + 3HNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + 3H_2O$

$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$

$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

$Al(OH)_3 + 3HBr \rightarrow AlBr_3 + 3H_2O$

2. Гидроксид алюминия взаимодействует с кислотными оксидами сильных кислот.

Например, гидроксид алюминия взаимодействует с оксидом серы (VI) с образованием *сульфата алюминия:* $2Al(OH)_3 + 3SO_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

3. Гидроксид алюминия взаимодействует с растворимыми основаниями (щелочами). При этом в расплаве образуются соли-алюминаты, а в растворе – комплексные соли. При этом гидроксид алюминия проявляет кислотные свойства.

Например, гидроксид алюминия взаимодействует с **гидроксидом калия** в расплаве с образованием алюмината калия и воды: $KOH + Al(OH)_3 \rightarrow KAlO_2 + 2H_2O$

Гидроксид алюминия растворяется в избытке щелочи с образованием тетрагидроксоалюмината: $Al(OH)_3 + KOH \rightarrow K[Al(OH)_4]$

4. Гидроксид алюминия разлагается при нагревании: $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$

Соли алюминия. Нитрат и сульфат алюминия. Нитрат алюминия при нагревании разлагается на оксид алюминия, оксид азота (IV) и кислород:

$4Al(NO_3)_3 \rightarrow 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$

Сульфат алюминия при сильном нагревании разлагается аналогично — на оксид алюминия, сернистый газ и кислород:

$2Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$

Комплексные соли алюминия. Для описания свойств комплексных солей алюминия - гидроксоалюминатов, удобно использоваться следующий прием: мысленно разбейте тетрагидроксоалюминат на две отдельные молекулы - гидроксид алюминия и гидроксид щелочного металла.

Например, тетрагидроксоалюминат натрия разбиваем на гидроксид алюминия и гидроксид натрия: $Na[Al(OH)_4]$ разбиваем на NaOH и $Al(OH)_3$

Свойства всего комплекса можно определять, как свойства этих отдельных соединений.

Таким образом, гидроксокомплексы алюминия реагируют с кислотными оксидами.

Например, гидроксокомплекс разрушается под действием избытка углекислого газа. При этом с CO_2 реагирует NaOH с образованием кислой соли (при избытке CO_2), а амфотерный гидроксид алюминия не реагирует с углекислым газом, следовательно, просто выпадает в осадок: $Na[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$

Аналогично тетрагидроксоалюминат калия реагирует с углекислым газом:

$K[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow Al(OH)_3 + KHCO_3$

По такому же принципу тетрагидроксоалюминаты реагирует с сернистым газом SO_2: $Na[Al(OH)_4] + SO_2 \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaHSO_3$; $K[Al(OH)_4] + SO_2 \rightarrow Al(OH)_3 + KHSO_3$

А вот под действием избытка сильной кислоты осадок не выпадает, т.к. амфотерный гидроксид алюминия реагирует с сильными кислотами.

Например, с соляной кислотой: $Na[Al(OH)_4] + 4HCl$(избыток)$\rightarrow NaCl + AlCl_3 + 4H_2O$

Правда, под действием небольшого количества (недостатка) сильной кислоты осадок все-таки выпадет, для растворения гидроксида алюминия кислоты не будет хватать: $Na[Al(OH)_4] + Hcl$(недостаток) $\rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaCl + H_2O$

Аналогично с недостатком азотной кислоты выпадает гидроксид алюминия:

$Na[Al(OH)_4] + HNO_3$(недостаток) $\rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaNO_3 + H_2O$

Комплекс разрушается при взаимодействии с хлорной водой (водным раствором хлора) Cl_2: $2Na[Al(OH)_4] + Cl_2 \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + NaCl + NaClO + H_2O$

При этом хлор диспропорционирует.

Также комплекс может прореагировать с избытком хлорида алюминия. При этом выпадает осадок гидроксида алюминия: $AlCl_3 + 3Na[Al(OH)_4] \rightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

Если выпарить воду из раствора комплексной соли и нагреть образующееся вещество, то останется обычная соль-алюминат:

$Na[Al(OH)_4] \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O\uparrow$

$K[Al(OH)_4] \rightarrow KAlO_2 + 2H_2O$

Алюминаты. Соли, в которых алюминий является кислотным остатком (алюминаты) - образуются из оксида алюминия при сплавлении с щелочами и основными оксидами: $Al_2O_3 + Na_2O \rightarrow 2NaAlO_2$

Для понимания свойств алюминатов их также очень удобно разбить на два отдельных вещества.

Например, алюминат натрия мы разделим мысленно на два вещества: оксид алюминия и оксид натрия. $NaAlO_2$ разбиваем на Na_2O и Al_2O_3

Тогда нам станет очевидно, что алюминаты реагируют с кислотами с образованием солей алюминия:

$KAlO_2 + 4HCl \rightarrow KCl + AlCl_3 + 2H_2O$

$NaAlO_2 + 4HCl \rightarrow AlCl_3 + NaCl + 2H_2O$

$NaAlO_2 + 4HNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + NaNO_3 + 2H_2O$

$2NaAlO_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O$

Под действием избытка воды алюминаты переходят в комплексные соли:

$KAlO_2 + 2H_2O = K[Al(OH)_4]$

$NaAlO_2 + 2H_2O = Na[Al(OH)_4]$

Галлий, индий, таллий

Ga, In и Tl - рассеянные элементы. Самостоятельных минералов они практически не образуют, входят в состав некоторых полиметаллических руд: $CuGaS_2$, $CuInS_2$ и $FeInS_2$, $TlAsS_2$.

Металлические галлий и его аналоги получают при довольно сложной химической переработке полиметаллических руд. После многократной переработки (отделение от основных металлов, концентрирование) и очистки из руд выделяют их оксиды или хлориды. Затем химическим или электрохимическим способом их восстанавливают до металлов. Особо чистые металлы получают методами зонной плавки, электролитическим рафинированием или переплавкой в вакууме.

Получение. Электролизом.

Физические свойства. Это мягкие серебристые металлы

	Ga	**In**	**Tl**
$t_{пл.}$	30^0	157	304
$t_{кип}$	2247	2070	1487
dг/см^3	5,9	7,3	11,9

Галлий, индий и таллий - легкоплавкие серебристо-белые металлы, галлий хрупкий, а индий и таллий очень мягкие. Индий, в отличие от других блестящих металлов, наиболее равномерно отражает световые волны всех длин и поэтому применяется для изготовления зеркал.

Благодаря большому температурному интервалу существования жидкого состояния (29,8-2070^{0}C) и склонности к переохлаждению галлий используется в термометрах для измерения высоких температур.

Химические свойства. Взаимодействие с простыми веществами. В ряду Al → Ga → In → Tl устойчивость соединений в степени окисления +3 уменьшается, а таллий в большинстве своих соединений проявляет степень окисления +1.

1) Металлы реагирует с галогенами, при нагревании с серой, селеном, фосфором. С водой Ga и In не реагируют. Таллий вытесняет из воды водород:

$2Tl+2H_2O=2TlOH+H_2$

2) Галлий и индий на воздухе также покрываются оксидной пленкой, но менее прочной, чем алюминий. Таллий медленно окисляется (тускнеет на воздухе):

$4Tl + 2O_2 = Tl_2O + Tl_2O_3$

Чем выше температура, тем больше образуется Tl_2O_3.

3) С металлами они образуют сплавы, а с некоторыми - интерметаллические соединения. При этом часто образуются эвтектические сплавы с низкими температурами плавления. Например, сплав 18,1% In с 41% Bi, 22,1% Pb, 10,6% Sn и 8,2% Cd плавится всего при 47^0C, сплав 90% Ga, 8% Sn и 2% Zn плавится даже при 19^0C.

Галлий и индий растворяются в разбавленных кислотах (HCl, H_2SO_4, HNO_3) с образованием солей трехвалентных металлов.

4) Таллий при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой образует производные Tl(I):

$10Tl + 12HNO_3$ разб $= 10TlNO_3 + N_2 \uparrow + 6H_2O$

При взаимодействии с соляной и серной кислотами он пассивируется образующимися нерастворимыми солями TlCl и Tl_2SO_4 (солевая пассивация).

При растворении в концентрированных серной и азотной кислотах, и кислотах, насыщенных кислородом, образуются соли Tl(III):

$Tl + 4HNO_3$ горяч., конц $= Tl(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$

5) Галлий, подобно алюминию, медленно растворяется в щелочах:

$2Ga + 6NaOH + 6H_2O = 3H2\uparrow + 2Na_3[Ga(OH)_6]$

гексагидроксогаллат (III) натрия

6) Индий в отсутствие сильных окислителей к щелочам устойчив. Таллий со щелочами не взаимодействует. Свойства соединений алюминия, галлия, индия, таллия. Соединения с кислородом.

Получение. Оксиды Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O получаются при горении простых веществ в кислороде.

Ga_2O_3, In_2O_3 ,Tl_2O_3 в воде практически нерастворимы.

Tl_2O_3 образуется окислением Tl_2O озоном.

Tl_2O растворяется в воде с образованием сильного основания:

$Tl_2O + H_2O = 2TlOH$

Гидроксиды галлия, индия $Э(OH)_3$ - нерастворимые в воде студенистые осадки неопределенного состава $Э_2O_3 \cdot nH_2O$.

Действием сильных окислителей в щелочной среде производные таллия (I) можно перевести в соединения таллия(III):

$Tl_2SO_4 + 6KOH + 4K_3[Fe(CN)_6] = 2Tl(OH)_3 + K_2SO_4 + 4K_4[Fe(CN)_6]$

В отличие от соединений Al(III), Ga(III) и In(III) соединения Tl(III) неустойчивы и являются сильными окислителями:

$Tl_2O_3 + 6HCl = 2TlCl + 2Cl_2 \uparrow + 3H_2O$

Химия таллия (I) напоминает химию щелочных металлов и химию серебра. Аналогично соединениям серебра (I), соединения таллия (I) обладают светочувствительностью и при освещении разлагаются.

Соединения с водородом. Гидриды $ЭH_3$ неустойчивы. Их получают косвенным путем. Известны также гидридоалюминаты и гидридогаллаты, например $Li[AlH_4]$, $Tl[GaH_4]$, получаемые в неводных растворах (эфир):

$GaCl_3 + 4LiH = Li[GaH_4] + 3LiCl$

Водой они бурно разлагаются, являются сильными восстановителями. Применяются (в особенности $Li[AlH_4]$) в органическом синтезе.

Применение для получения сплавов низкими температурами плавления - в автоматических предохранительных сигнальных устройствах, In – для получения соединений с полупроводниковыми свойствами. Соединения Tl очень ядовиты.

Ga – в тетраметрах и др. приборах (вместо Hg); Ga_2O_3 увеличивает коэффициент преломления (“чешское стекло”, украшения, оптические стек.). Галогениды Tl используются в приборах ночного видения.

Рекомендуемая литература:

1. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия. Химия элементов: учебник и практикум для вузов/ Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 304 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-17998-9. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/585653.

2. Черникова, Н. Ю. Начала общей химии: учебник для вузов/ Н. Ю. Черникова, В. В. Самошин. - Санкт-Петербург: Лань, 2024. - 488 с. - ISBN 978-5-507-48676-2. - Текст: электронный. - URL: https://e.lanbook.com/book/394436.

3. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Химия s-, d- и f-элементов: учебник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 492 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-19369-5. - Текст: электронный -URL: https://urait.ru/bcode/583251.

4. Общая и неорганическая химия. Задачник: учебное пособие для вузов/ под редакцией С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 464 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-01498-3. - Текст: электронный - URL: https://urait.ru/bcode/583099.